

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

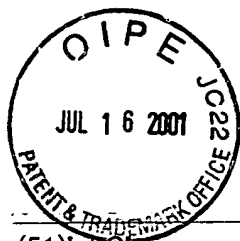
Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-121265

(43)Date of publication of application : 06.05.1997

(51)Int.Cl.

H04N 1/00
G03C 8/00
G03C 8/40
// H04N 1/46

(21)Application number : 08-199384

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 29.07.1996

(72)Inventor : ISHIKAWA SHUNICHI
MATSUMOTO KAZUHIKO

(30)Priority

Priority number : 07234600 Priority date : 22.08.1995 Priority country : JP

(54) IMAGE FORMATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the new method which uses a simpler processing method and obtains a color print by photosensitive materials for photographing which can be used for projection exposure as well as digital processing.

SOLUTION: Photosensitive materials which have at least three kinds of photosensitive layers, which include at least a silver halide, a binder, and color materials discharging or diffusing diffusible coloring matters correspondingly or inversely correspondingly to silver development and are different by hues after development processing of these color materials, on a support body are subjected to image exposure and development processing, and a part or the whole of discharged or diffused diffusible coloring matters is removed from photosensitive materials. After at least color images of three colors are formed on photosensitive materials, and this picture information is converted to optical or electric information without additional development stop processing neither removal processing of the silver halide and developed silver, and a color picture is obtained on another print material, based on this information.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-121265

(43) 公開日 平成9年(1997)5月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 4 N 1/00			H 0 4 N 1/00	G
G 0 3 C 8/00			G 0 3 C 8/00	
			8/40	
// H 0 4 N 1/46			H 0 4 N 1/46	Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願平8-199384	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成8年(1996)7月29日	(72) 発明者	石川 俊一 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平7-234600	(72) 発明者	松本 和彦 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
(32) 優先日	平7(1995)8月22日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】より簡易な処理法を用い、投影露光にも、デジタル処理にも用いることのできる撮影用感光材料によってカラープリントを得る新規な方法を提供する。

【解決手段】支持体上に、少なくともハロゲン化銀、バインダー、及び銀現像に対応または逆対応して拡散性色素を放出ないし拡散する色材を含み、その感光波長領域及び前記色材の現像処理後における色相が互いに異なる少なくとも3種の感光層を有する感光材料に像露光、現像処理を施し、放出ないし拡散された該拡散性色素の一部または全部を感光材料から除去し、感光材料上に少なくとも3色の色画像を形成後、付加的な現像停止処理、及びハロゲン化銀、現像銀の除去処理を施すことなく、その画像情報を光学的情報または電気的情報に変換し、それに基づいて別のプリント材料にカラー画像を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、少なくとも感光性ハロゲン化銀、バインダー、及び銀現像に対応または逆対応して拡散性色素を放出ないし拡散する色材を含み、感光波長領域及び前記色材の現像処理後における色相が互いに異なる少なくとも3種の感光層を有するハロゲン化銀感光材料に、像様露光、現像処理を施し、放出ないし拡散された該拡散性色素の一部または全部を感光材料から除去し、感光材料上に少なくとも3色の色画像を形成後、現像停止処理及びハロゲン化銀と現像銀の除去処理を施すことなく、その画像情報を光学的情報または電気的情報に変換し、それに基づいて別の記録材料にカラー画像を得る画像形成方法。

【請求項2】 感光材料の支持体を除いた写真構成層の乾燥膜厚が $5\mu\text{m}$ 以上 $12\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項3】 現像処理が熱現像である請求項1又は2記載の画像形成方法。

【請求項4】 ハロゲン化銀感光材料の支持体が透明支持体であり、画像を形成した感光材料から画像情報を読み取る方法が、少なくとも3色の拡散光の透過光量測定によることを特徴とする請求項1、2又は3記載の画像形成方法。

【請求項5】 透過光量測定波長における該色材と該拡散性色素の吸収強度の差が10%以内であることを特徴とする請求項4記載の画像形成方法。

【請求項6】 現像処理が熱現像であり、熱現像カラープリント材料にカラー画像を得る請求項1～5のいずれか1項記載の画像形成方法。

【請求項7】 銀現像に対応して拡散性色素を放出ないし拡散する色材を用い、画像情報を電気的情報に変換して、別の記録材料にカラー画像を得ることを特徴とする請求項1～6いずれか1項記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はハロゲン化銀感光材料を用いた画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】コンベンショナルカラー写真として知られている方法において、撮影用感光材料（いわゆるカラーネガ）は、通常青光を記録してイエロー色素画像を形成する層、緑光を記録してマゼンタ色素画像を形成する層、及び赤光を記録してシアン色素画像を形成する層を含み、現像処理の際に潜像を含有するハロゲン化銀粒子を銀に還元する過程で現像剤が酸化され、その酸化体とカップラーの反応（カップリング）により色素画像を形成する。未現像のハロゲン化銀及び現像銀はそれに引き続く漂白定着工程で除去され、得られたネガの色素画像を通してカラーペーパーに露光を施し、同様の現像、漂白、定着工程を経てカラープリントが得られる。上記の

カラーネガに含まれた画像情報を光電的に読み取った後、画像処理を施して記録用の画像情報とし、この画像情報によって他のプリント材料にカラー画像を得る方法も知られている。特に上記の画像情報をデジタル信号とし、それに応じて変調した記録光によってカラーペーパー等の感光材料を走査露光して仕上がりプリントとするデジタルフォトリソグラフィーの開発が進んでおり、その例は特開平7-15593号に記載されている。以上の方法は、通常の現像、漂白、定着処理を前提とするものであり、そのプロセスは複雑である。

【0003】一方、画像情報をデジタル信号に変換する場合、原理的には基になる画像情報は色素画像である必要はない。例えばEP526, 931号公報では一層が銀像のみを形成し、他の層が銀像と色素像を形成する多層感光材料を露光現像したのち、画像情報を読み取る方法が記載されている。更に特開平6-266066号公報では3層とも色素を含まず、残存ハロゲン化銀及び現像銀の情報を読み取る方法が記載されている。上記方法は処理が簡易化されているがデジタル画像処理が前提であり、従来のようにカラーペーパー等に直接投影露光することはできない。また、デジタル処理の場合も、現像銀、およびハロゲン化銀の濃度は色素に比べて低いので、情報量が少なくなり、画質が劣るという問題を生ずる。また、色材としては通常のカラーカプラーを用いており、現像後、未処理のままではDmin部が徐々に発色してくるので定着または現像停止処理を施している。

【0004】一方、色材として、銀現像に対応または逆対応して拡散性色素を放出ないし拡散する化合物を用いた画像形成方法は公知であり、その化合物例は、例えばEP220, 746A2号、US4, 783, 396号、公開特報87-6, 199号、特開昭64-13, 546号、US4, 500, 626号、US4, 639, 408号に記載されている。これらは、主に拡散性の色素を受像材料に転写させ、プリントを得るのに使われている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、より簡易な処理法を用い、投影露光にもデジタル処理にも用いることのできる撮影用感光材料によってカラープリントを得る新規な方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的は、以下の手段によって達成された。

(1) 支持体上に、少なくとも感光性ハロゲン化銀、バインダー、及び銀現像に対応または逆対応して拡散性色素を放出ないし拡散する色材を含み、感光波長領域及び前記色材の現像処理後における色相が互いに異なる少なくとも3種の感光層を有するハロゲン化銀感光材料に、像様露光、現像処理を施し、放出ないし拡散された該拡散性色素の一部または全部を感光材料から除去し、感光

材料上に少なくとも3色の色画像を形成後、現像停止処理及びハロゲン化銀と現像銀の除去処理を施すことなく、その画像情報を光学的情報または電気的情報に変換し、それに基づいて別の記録材料にカラー画像を得る画像形成方法。

【0007】(2)感光材料の支持体を除いた写真構成層の乾燥膜厚が $5\mu\text{m}$ 以上 $12\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする(1)に記載の画像形成方法。

【0008】(3)現像処理が熱現像である(1)又は(2)記載の画像形成方法。

【0009】(4)ハロゲン化銀感光材料の支持体が透明支持体であり、画像を形成した感光材料から画像情報を読み取る方法が、少なくとも3色の拡散光の透過光量測定によることを特徴とする(2)又は(3)記載の画像形成方法。

【0010】(5)透過光量測定波長における該色材と該拡散性色素の吸収強度の差が10%以内であることを特徴とする(4)記載の画像形成方法。

【0011】(6)現像処理が熱現像であり、熱現像カラープリント材料にカラー画像を得る(1)～(5)のいずれか1項記載の画像形成方法。

【0012】(7)銀現像に対応して拡散性色素を放出しないし拡散する色材を用い、画像情報を電気的情報に変換して、別の記録材料にカラー画像を得ることを特徴とする(1)～(6)いずれか1項記載の画像形成方法。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる色材は、それ自体の構造の中に色素部分を含み、銀現像に対応または逆対応して拡散性色素を放出しないし拡散する能力を有する化合物である。現像と同時にあるいはそれに引き続いて拡散性色素の一部または全部が感光材料から除去される。現像後の残存色材により感光材料側に画像が得られるが、これは従来積極的に利用されてこなかった。本発明者らの研究によれば、この画像はそれに引き続く現像停止処理、及びハロゲン化銀と現像銀の除去処理を施さなくても比較的安定で、これを基にカラーペーパー等に投影露光することにより、良好なカラープリントが得られることが判明した。また、現像銀の情報を含む色像の情報を光電的に読み取ってデジタル信号に変換し、これにより別の記録材料、例えばカラーペーパー、熱現像デジタルカラープリント材料、昇華型熱転写材料、インクジェット材料、フルカラー直接感熱記録材料、カラー電子写真、カラーディスプレイ(CRT、LCD)等に良好な画像を得ることも可能であることが判明した。

【0014】本発明においては、ハロゲン化銀の現像処理として、露光済みの感光材料を還元剤と塩基を含む液、または塩基のみを含む液に通して行っても良いが、処理の簡易さの面では熱現像のほうが好ましい。熱現像で得られた画像から熱現像カラープリント材料、例えば富士写真フィルム(株)のPICTROSTAT 300に出力しても

良い。また、熱現像で得られた画像情報をデジタル信号に変換し、熱現像のデジタルカラープリントシステム、例えば富士写真フィルム(株)のPICTROGRAPHY 3000に出力しても良い。これらの場合、コンベンショナルカラー写真で使用する処理液は一切使用することなく撮影からプリントまで行える。また、上記デジタル信号に変換した場合、信号は任意に加工編集できるので、撮影した画像を自由に修正、変形、加工して出力できる。感光材料の画像情報を光電的に読み取るには、少なくとも3色の光を全面照射またはスリット走査してその反射光または透過光量を測定する方法が好ましい。特に濃度センジを広くとれる透過光量測定が好ましい。この場合、本発明に用いる感光材料では拡散光を用いた方が平行光を用いるより仕上がりプリントの粒状性の面で優れているので好ましい。受光部には半導体イメージセンサー(例えばエリア型CCDまたはCCDラインセンサー)を用いるのが好ましい。本発明においては、上記の透過光量を測定する波長における現像後の色材と拡散性色素の吸収強度の差が10%以内であることが望ましい。この範囲内であれば、現像後に引き続き起こる反応による画像濃度の変化が極めて小さく、安定に読み取りができた。この調節が可能である点は、カップリング系より有利である。本発明の色画像は、ハロゲン化銀の種類(ネガ乳剤、ポジ乳剤)及び色材の種類(ネガモード、ポジモード)によって、被写体に対し、ネガにもポジにもできる。本発明においては、デジタル処理の場合、ポジの方が好ましい。その理由は、プリント上でよりノイズが目立つのはハイライト部だが、ポジの場合プリントのハイライト部に対応するのは感光材料ではハイライト部であり、色画像情報を読み取る時のノイズが少なく、より好ましい画像が得られるからである。本発明においては、ネガ乳剤と、露光部で拡散性色素を放出する色材の組み合わせで被写体に対しポジ画像を形成することが好ましい。

【0015】本発明に使用し得るハロゲン化銀は、塩化銀、臭化銀、沃臭化銀、塩臭化銀、塩沃化銀、塩沃臭化銀のいずれでもよい。本発明で使用するハロゲン化銀乳剤は、表面潜像型乳剤であっても、内部潜像型乳剤であってもよい。内部潜像型乳剤は造核剤や光カブラセとを組合わせて直接反転乳剤として使用される。また、粒子内部と粒子表層が異なる相を持ったいわゆるコアシェル乳剤であってもよく、またエピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていても良い。ハロゲン化銀乳剤は単分散でも多分散でもよく、特開平1-167,743号、同4-223,463号記載のように単分散乳剤を混合し、階調を調節する方法が好ましく用いられる。粒子サイズは $0.1\sim 2\mu\text{m}$ 、特に $0.2\sim 1.5\mu\text{m}$ が好ましい。ハロゲン化銀粒子の晶癖は立方体、8面体、14面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、高アスペクト比の平板状のような変則的

な結晶系を有するもの、双晶面のような結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合系その他のいずれでもよい。具体的には、米国特許第4,500,626号第50欄、同4,628,021号、リサーチ・ディスクロージャー誌（以下RDと略記する）No.17,029（1978年）、同No.17,643（1978年12月）22～23頁、同No.18,716（1979年11月）648頁、同No.307,105（1989年11月）863～865頁、特開昭62-253,159号、同64-13,546号、特開平2-236,546号、同3-110,555号およびグラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテ社刊（P.Glafkides, *Chimie et Photographique*, Paul Montel, 1967）、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊（G.F.Duffin, *Photographic Emulsion Chemistry*, Focal Press, 1966）、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊（V.L.Zelikman et al., *Making and Coating Photographic Emulsion*, Focal Press, 1964）等に記載されている方法を用いて調整したハロゲン化銀乳剤のいずれもが使用できる。

【0016】本発明の感光性ハロゲン化銀乳剤を調整する過程で、過剰の塩を除去するいわゆる脱塩を行うことが好ましい。このための手段として、ゼラチンをゲル化させて行うヌーデル水洗法を用いても良く、また多価アニオンより成る無機塩類（例えば硫酸ナトリウム）、アニオン性界面活性剤、アニオン性ポリマー（例えばポリスチレンスルホン酸ナトリウム）、あるいはゼラチン誘導体（例えば脂肪族アシル化ゼラチン、芳香族アシル化ゼラチン、芳香族カルバモイル化ゼラチンなど）を利用した沈降法を用いても良い。沈降法が好ましく用いられる。

【0017】本発明で使用する感光性ハロゲン化銀乳剤は、種々の目的でイリジウム、ロジウム、白金、カドミウム、亜鉛、タリウム、鉛、鉄、オスミウムなどの重金属を含有させても良い。これらの化合物は、単独で用いても良いしまた2種以上組み合わせて用いてもよい。添加量は、使用する目的によるが一般的には、ハロゲン化銀1モルあたり 10^{-9} ～ 10^{-3} モル程度である。また含有させる時には、粒子に均一に入れてもよいし、また粒子の内部や表面に局在させてもよい。具体的には、特開平2-236,542号、同1-116,637号、特開平4-126,629号等に記載の乳剤が好ましく用いられる。

【0018】本発明の感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子形成段階において、ハロゲン化銀溶剤としてロダン塩、アンモニア、4置換チオ尿素化合物や特公昭47-11,386号記載の有機チオエーテル誘導体または特開昭53-144,319号に記載されている含硫黄化合物等を用いることができる。

【0019】その他の条件については、前記のグラフキ

デ著「写真の物理と化学」、ポールモンテ社刊（P.Glafkides, *Chimie et Physique Photographique*, Paul Montel, 1967）、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊（G.F.Duffin, *Photographic Emulsion Chemistry*, Focal Press, 1966）、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊（V.L.Zelikman et al., *Making and Coating Photographic Emulsion*, Focal Press, 1964）等の記載を参照すれば良い。すなわち酸性法、中性法、アンモニア法のいずれでもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては片側混合法、同時混合法、それらの組み合わせのいずれを用いてもよい。単分散乳剤を得るためには、同時混合法が好ましく用いられる。粒子を銀イオン過剰の下において形成させる逆混合法も用いることができる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成される液相中のpAgを一定に保つ、いわゆるコントロールダブルジェット法も用いることができる。

【0020】また、粒子成長を速めるために、添加する銀塩およびハロゲン塩の添加濃度、添加量、添加速度を上昇させてもよい（特開昭55-142,329号、同55-158,124号、米国特許第3,650,757号等）。さらに反応液の攪拌方法は、公知のいずれの攪拌方法でもよい。またハロゲン化銀粒子形成中の反応液の温度、pHは目的に応じてどのように設定してもよい。好ましいpH範囲は2.2～7.0、より好ましくは2.5～6.0である。

【0021】感光性ハロゲン化銀乳剤は通常は化学増感されたハロゲン化銀乳剤である。本発明の感光性ハロゲン化銀乳剤の化学増感には、通常型感光材料用乳剤で公知の硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法などのカルコゲン増感法、金、白金、パラジウムなどを用いる貴金属増感法および還元増感法などを単独または組合わせて用いることができる（例えば特開平3-110,555号、特開平4-75,798号など）。これらの化学増感を含窒素複素環化合物の存在下で行うこともできる（特開昭62-253,159号）。また後掲するかぶり防止剤を化学増感終了後に添加することができる。具体的には、特開平5-45,833号、特開昭62-40,446号記載の方法を用いることができる。化学増感時のpHは好ましくは5.3～10.5、より好ましくは5.5～8.5であり、pAgは好ましくは6.0～10.5、より好ましくは6.8～9.0である。本発明において使用される感光性ハロゲン化銀の塗設量は、銀換算1mgないし 10 g/m^2 の範囲である。

【0022】本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀に感色性を持たせるためには、感光性ハロゲン化銀乳剤をメチン色素類その他によって分光増感する。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロボーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオ

キノール色素が包含される。具体的には、米国特許第4, 617, 257号、特開昭59-180, 550号、同64-13, 546号、特開平5-45, 828号、同5-45, 834号などに記載の増感色素が挙げられる。これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合わせを用いてもよく、増感色素の組合わせは特に、強色増感や分光増感の波長調節の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない化合物であって、強色増感を示す化合物を乳剤中に含んでもよい（例えば米国特許第3, 615, 641号、特開昭63-23, 145号等に記載のもの）。これらの増感色素を乳剤中に添加する時期は化学熟成時もしくはそ

の前後でもよいし、米国特許第4, 183, 756号、同4, 225, 666号に従ってハロゲン化銀粒子の核形成前後でもよい。またこれらの増感色素や強色増感剤は、メタノールなどの有機溶媒の溶液、ゼラチンなどの分散物あるいは界面活性剤の1液で添加すればよい。添加量は一般にハロゲン化銀1モル当り 10^{-8} ないし 10^{-2} モル程度である。

【0023】このような工程で使用される添加剤および本発明に使用できる公知の写真用添加剤は、前記のRD No. 17, 643, 同No. 18, 716および同No. 307, 105に記載されており、その該当箇所を下記の表にまとめる。

添加剤の種類	RD17643	RD18716	RD307105
1. 化学増感剤	23頁	648頁右欄	866頁
2. 感度上昇剤		648頁右欄	
3. 分光増感剤	23～24頁	648頁右欄	866～868頁
強色増感剤		～649頁右欄	
4. 増白剤	24頁	648頁右欄	868頁
5. カブリ防止剤	24～26頁	649頁右欄	868～870頁
安定剤			
6. 光吸収剤	25～26頁	649頁右欄	873頁
フィルター染料		～650頁左欄	
紫外線吸収剤			
7. 色素画像安定剤	25頁	650頁左欄	872頁
8. 硬膜剤	26頁	651頁左欄	874～875頁
9. バインダー	26頁	651頁左欄	873～874頁
10. 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄	876頁
11. 塗布助剤	26～27頁	650頁右欄	875～876頁
表面活性剤			
12. スタチック	27頁	650頁右欄	876～877頁
防止剤			
13. マット剤			878～879頁

【0024】本発明においては、感光性ハロゲン化銀と共に、有機金属塩を酸化剤として併用することもできる。このような有機金属塩の中で、有機銀塩は、特に好ましく用いられる。上記の有機銀塩酸化剤を形成するのに使用し得る有機化合物としては、米国特許第4, 500, 626号第52～53欄等に記載のベンゾトリアゾール類、脂肪酸その他の化合物がある。また米国特許第4, 775, 613号記載のアセチン銀も有用である。有機銀塩は、2種以上を併用してもよい。以上の有機銀塩は、感光性ハロゲン化銀1モルあたりに0.01～1.0モル、好ましくは0.01～1モルを併用することができる。感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の塗布量合計は銀換算で0.05～1.0g/m²、好ましくは0.1～5g/m²が適当である。

【0025】感光材料の構成層のバインダーには親水性のものが好ましく用いられる。その例としては前記のリサーチ・ディスクロージャーおよび特開昭64-13,

546号の(71)頁～(75)頁に記載されたものが挙げられる。具体的には、透明か半透明の親水性バインダーが好ましく、例えばゼラチン、ゼラチン誘導体等の蛋白質またはセルロース誘導体、澱粉、アラビアゴム、デキストラン、プルラン等の多糖類のような天然化合物とポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド重合体等の合成高分子化合物が挙げられる。また、米国特許第4, 960, 681号、特開昭62-245260号等に記載の高吸水性ポリマー、すなわち-COOMまたは-SO₃M (Mは水素原子またはアルカリ金属)を有するビニルモノマーの単独重合体またはこのビニルモノマー同士もしくは他のビニルモノマーとの共重合体（例えばメタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、住友化学(株)製のスミカゲル5H）も使用される。これらのバインダーは2種以上組み合わせることもできる。特にゼラチンと上記バインダーの組み合わせが好ましい、またゼラチンは、種

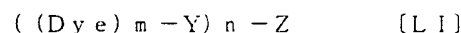
々の目的に応じて石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、カルシウムなどの含有量を減らしたいいわゆる脱灰ゼラチンから選択すれば良く、組み合わせて用いる事も好ましい。本発明において、バインダーの塗布量は 1m^2 あたり20g以下が好ましく、特に15g以下にするのが適当である。

【0026】本発明においては、ハロゲン化銀の還元剤が必要である。還元剤は現像処理液に含まれていてもよく、その場合に用いられる素材としては「写真工学の基礎—銀塩写真篇」（1979年、コロナ社発行）の323～327、345～355頁に記載されているものを用いることができる。また、熱現像感光材料を用いる場合は、還元剤を内蔵する態様が好ましい。その場合、用いられる還元剤としては熱現像感光材料の分野で知られているものを用いることができる。また、色材が還元剤を兼ねても良い。また、それ自身は還元性を持たないが現像過程で求核試薬や熱の作用により還元性を発現する還元剤ブレカーサーも用いることができる。本発明に用いられる還元剤の例としては、米国特許第4,500,626号の第49～50欄、同4,839,272号、同4,330,617号、同4,590,152号、同5,017,454号、同5,139,919号、特開昭60-140,335号の第(17)～(18)頁、同57-40,245号、同56-138,736号、同59-178,458号、同59-53,831号、同59-182,449号、同59-182,450号、同60-119,555号、同60-128,436号、同60-128,439号、同60-198,540号、同60-181,742号、同61-259,253号、同62-244,044号、同62-131,253号、同62-131,256号、同64-13,546号の第(40)～(57)頁、特開平1-120,553号、欧州特許第220,746A2号の第78～96頁等に記載の還元剤や還元剤ブレカーサーがある。米国特許第3,039,869号に開示されているもののような種々の還元剤の組合せも用いることができる。

【0027】耐拡散性の還元剤を使用する場合には、耐拡散性還元剤と現像可能なハロゲン化銀との間の電子移動を促進するために、必要に応じて電子伝達剤および／または電子伝達剤ブレカーサーを組合せて用いることができる。特に好ましくは、前記米国特許第5,139,919号、欧州特許公開第418,743号記載のものが用いられる。また特開平2-230,143号、同2-235,044号記載のように安定に層中に導入する方法が好ましく用いられる。電子伝達剤またはそのブレカーサーは、前記した還元剤またはそのブレカーサーの中から選ぶことができる。電子伝達剤またはそのブレカーサーはその移動性が耐拡散性の還元剤（電子供与体）より大きいことが望ましい。特に有用な電子伝達剤は1-フェニル-3-ピラゾリドン類又はアミノフェノール

類である。電子伝達剤と組合せて用いる耐拡散性の還元剤（電子供与体）としては、前記した還元剤の中で感光材料の層中で実質的に移動しないものであればよく、好ましくはハイドロキノン類、スルホンアミドフェノール類、スルホンアミドナフトール類、特開昭53-110827号、米国特許第5,032,487号、同5,026,634号、同4,839,272号に電子供与体として記載されている化合物および後述する耐拡散性で還元性を有する色素供与性化合物等が挙げられる。また特開平3-160,443号記載のような電子供与体ブレカーサーも好ましく用いられる。さらに中間層や保護層に混色防止、色再現改善など種々の目的で上記還元剤を用いることができる。具体的には、欧州特許公開第524,649号、同357,040号、特開平4-249,245号、同2-46,450号、特開昭63-186,240号記載の還元剤が好ましく用いられる。また特公平3-63,733号、特開平1-150,135号、同2-46,450号、同2-64,634号、同3-43,735号、欧州特許公開第451,833号記載のような現像抑制剤放出還元剤化合物も用いられる。本発明に於いては還元剤の総添加量は銀1モルに対して0.01～20モル、特に好ましくは0.1～10モルである。

【0028】本発明には銀現像に対応または逆対応して拡散性色素を放出ないし拡散する色材を使用する。この化合物は次の一般式【L1】で表わすことができる。



Dyeは色素基、一時的に短波化された色素基または色素前駆体基を表わし、Yは単なる結合又は連結基を表わし、Zは画像状に潜像を有する感光性銀塩に対応又は逆対応して $((\text{Dye})_m - \text{Y})_n - \text{Z}$ で表わされる化合物の拡散性に差を生じさせるか、または、 $(\text{Dye})_m - \text{Y}$ を放出し、放出された $(\text{Dye})_m - \text{Y}$ と $((\text{Dye})_m - \text{Y})_n - \text{Z}$ との間に拡散性において差を生じさせる性質を有する基を表わし、mは1～5の整数を表し、nは1または2を表わし、m、nが共に1でない時、複数のDyeは同一でも異なってもよい。一般式【L1】で表わされる色素供与性化合物の具体例としては下記の①～⑤の化合物を挙げることができる。尚、下記の①～③はハロゲン化銀の現像に逆対応して拡散性色素を放出ないし拡散させるものであり、④と⑤はハロゲン化銀の現像に対応して拡散性色素を放出ないし拡散させるものである。

【0029】①米国特許第3,134,764号、同3,362,819号、同3,597,200号、同3,544,545号、同3,482,972号、特公平3-68,387号等に記載されている、ハイドロキノン系現像薬と色素成分を連結した色素現像薬。この色素現像薬はアルカリ性の環境下で拡散性であるが、ハロゲン化銀と反応すると非拡散性になるものである。

②米国特許第4, 503, 137号等に記されている通り、アルカリ性の環境下で拡散性色素を放出するがハロゲン化銀と反応するとその能力を失う非拡散性の化合物も使用できる。その例としては、米国特許第3, 980, 479号等に記載された分子内求核置換反応により拡散性色素を放出する化合物、米国特許第4, 199, 354号等に記載されたイソオキサゾロン環の分子内巻き換え反応により拡散性色素を放出する化合物が挙げられる。

【0030】③米国特許第4, 559, 290号、欧州特許第220, 746A2号、米国特許第4, 783, 396号、公開技報87-6, 199、特開昭64-13, 546号等に記されている通り、現像によって酸化されずに残った還元剤と反応して拡散性色素を放出する非拡散性の化合物も使用できる。その例としては、米国特許第4, 139, 389号、同4, 139, 379号、特開昭59-185, 333号、同57-84, 453号等に記載されている還元された後に分子内の求核置換反応により拡散性の色素を放出する化合物、米国特許第4, 232, 107号、特開昭59-101, 649号、同61-88, 257号、RD24, 025(1984年)等に記載された還元された後に分子内の電子移動反応により拡散性の色素を放出する化合物、西独特許第3, 008, 588A号、特開昭56-142, 530号、米国特許第4, 343, 893号、同4, 619, 884号等に記載されている還元後に一重結合が開裂して拡散性の色素を放出する化合物、米国特許第4, 450, 223号等に記載されている電子受容後に拡散性色素を放出するニトロ化合物、米国特許第4, 609, 610号等に記載されている電子受容後に拡散性色素を放出する化合物等が挙げられる。

【0031】また、より好ましいものとして、欧州特許第220, 746A2号、公開技報87-6, 199、米国特許第4, 783, 396号、特開昭63-201, 653号、同63-201, 654号、同64-13, 546号等に記載された一分子内にN-X結合(Xは酸素、硫黄または窒素原子を表す)と電子吸引性基を有する化合物、特開平1-26, 842号に記載された一分子内に SO_2-X (Xは上記と同義)と電子吸引性基を有する化合物、特開昭63-271, 344号に記載された一分子内に $\text{PO}-\text{X}$ 結合(Xは上記と同義)と電子吸引性基を有する化合物、特開昭63-271, 341号に記載された一分子内に $\text{C}-\text{X}'$ 結合(X'はXと同義か又は $-\text{SO}_2-$ を表す)と電子吸引性基を有する化合物が挙げられる。また、特開平1-161, 237号、同1-161, 342号に記載されている電子受容性基と共役する π 結合により還元後に一重結合が開裂し拡散性色素を放出する化合物も利用できる。この中でも特に一分子内にN-X結合と電子吸引性基を有する化合物が好ましい。その具体例は欧州特許第220, 74

6A2号または米国特許第4, 783, 396号に記載された化合物(1)~(3)、(7)~(10)、(12)、(13)、(15)、(23)~(26)、(31)、(32)、(35)、(36)、(40)、(41)、(44)、(53)~(59)、(64)、(70)、公開技報87-6, 199に記載された化合物(11)~(23)、特開昭64-13, 546号に記載された化合物(1)~(84)などである。

【0032】④拡散性色素を脱離基に持つカプラーであって還元剤の酸化体との反応により拡散性色素を放出する化合物(DDRカプラー)。具体的には、英国特許第1, 330, 524号、特公昭48-39, 165号、米国特許第3, 443, 940号、同4, 474, 867号、同4, 483, 914号等に記載されたものがある。

⑤ハロゲン化銀または有機銀塩に対して還元性であり、相手を還元すると拡散性の色素を放出する化合物(DRR化合物)。この化合物は他の還元剤を用いなくてもよいので、還元剤の酸化分解物による画像の汚染という問題がなく好ましい。その代表例は、米国特許第3, 928, 312号、同4, 053, 312号、同4, 055, 428号、同4, 336, 322号、特開昭59-65, 839号、同59-69, 839号、同53-3, 819号、同51-104, 343号、RD17, 465号、米国特許第3, 725, 062号、同3, 728, 113号、同3, 443, 939号、特開昭58-116, 537号、同57-179, 840号、米国特許第4, 500, 626号等に記載されている。DRR化合物の具体例としては前述の米国特許第4, 500, 626号の第22欄~第44欄に記載の化合物を挙げることができるが、なかでも前記米国特許に記載の化合物(1)~(3)、(10)~(13)、(16)~(19)、(28)~(30)、(33)~(35)、(38)~(40)、(42)~(64)が好ましい。また米国特許第4, 639, 408号第37~39欄に記載の化合物も有用である。

【0033】色材、耐拡散性還元剤などの疎水性添加剤は米国特許第2, 322, 027号記載の方法などの公知の方法により感光材料の層中に導入することができる。この場合には、米国特許第4, 555, 470号、同4, 536, 466号、同4, 536, 467号、同4, 587, 206号、同4, 555, 476号、同4, 599, 296号、特公平3-62, 256号などに記載のような高沸点有機溶媒を、必要に応じて沸点50℃~160℃の低沸点有機溶媒と併用して、用いることができる。またこれら色素供与性化合物、耐拡散性還元剤、高沸点有機溶媒などは2種以上併用することができる。高沸点有機溶媒の量は用いられる色素供与性化合物1gに対して10g以下、好ましくは5g以下、より好ましくは1g~0.1gである。また、バインダー1

gに対して1cc以下、更には0.5cc以下、特に0.3cc以下が適当である。特公昭51-39,853号、特開昭51-59,943号に記載されている重合物による分散法や特開昭62-30,242号等に記載されている微粒子分散物にして添加する方法も使用できる。水に実質的に不溶な化合物の場合には、前記方法以外にバインダー中に微粒子にして分散含有させることができる。疎水性化合物を親水性コロイドに分散する際には、種々の界面活性剤を用いることができる。例えば特開昭59-157,636号の第(37)～(38)頁、前記のリサーチ・ディスクロージャー記載の界面活性剤として挙げたものを使用することができる。また、特願平5-204325号、同6-19247号、西独公開特許第1,932,299A号記載のリン酸エステル型界面活性剤も使用できる。

【0034】本発明においては感光材料に現像の活性化と同時に画像の安定化を図る化合物を用いることができる。好ましく用いられる具体的化合物については米国特許第4,500,626号の第51～52欄に記載されている。

【0035】本発明の感光材料は、感光波長領域（分光感度）及び色材の色相が互いに異なる少なくとも3種の感光層を含む。それぞれの感光層は、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層に分けられていても良い。また、上記3種の感光層は好ましくは青色光、緑色光、及び赤色光のいずれかに感光する層である。この配列順は、一般的には支持体側から順に赤色感光性層、緑色感光性層、青色感光性層の順である。ただし、目的に応じ、これとは別の配列をとっても良い。例えば特開平7-152129号の162欄に記載されているような配列でも良い。本発明においては、ハロゲン化銀と色材は同一層に含まれていても良いが、反応可能な状態であれば別層に分割して添加することもできる。例えば色材を含む層をハロゲン化銀を含む層の下部に配置すると感度の低下を防げる。各層の分光感度及び色材の色相の関係は任意であるが、赤色感光性層にシアン色材、緑色感光性層にマゼンタ色材、青色感光性層にイエロー色材を用いると、従来のカラーペーパー等に直接投影露光できる。

【0036】感光材料には、上記のハロゲン化銀乳剤層の間および最上層、最下層には、保護層、下塗り層、中間層、黄色フィルター層、アンチハレーション層などの各種の非感光性層を設けても良く、支持体の反対側にはバック層などの種々の補助層を設けることができる。具体的には、上記特許記載のような層構成、米国特許第5,051,335号記載のような下塗り層、特開平1-167,838号、特開昭61-20,943号記載のような固体顔料を有する中間層、特開平1-120,553号、同5-34,884号、同2-64,634号記載のような還元剤やDIR化合物を有する中間層、

米国特許第5,017,454号、同5,139,919号、特開平2-235,044号記載のような電子伝達剤を有する中間層、特開平4-249,245号記載のような還元剤を有する保護層またこれらを組み合わせた層などを設けることができる。本発明の感光材料の支持体の除いた乾燥膜厚は5 μ m以上12 μ m以下が好ましく、6 μ m以上10 μ m以下がより好ましい。このような範囲で特にディスクリミネーションに優れた画像を得ることができる。本発明の感光材料は、通常のカラネガと同様の加工を施し、カメラに装填して直接撮影できる。特公平2-32615号、実公平3-39784号に記載されているレンズ付きフィルムユニットにも好ましく用いることができる。

【0037】露光済感光材料の現像法としては、前述したように、熱現像、還元剤を感光材料に内蔵してアルカリ処理液で現像する方法、及び還元剤と塩基を含む処理液で現像する方法がある。液体現像する場合、現像時に放出ないし拡散される拡散性色素は現像液中に拡散させて除去することができる。熱現像の場合は、現像と同時に媒染剤を含む層に色素を拡散させて除去する方法が好ましい。この媒染剤を含む層は、感光材料とは別々の支持体上に別個に塗設される形態であっても、感光材料と同一の支持体上に塗設される形態であってもよいが、好ましくは別シートで用いる。本発明では、これを処理シートと呼ぶことにする。処理シートは媒染剤とバインダーを含む層を少なくとも1層有する。媒染剤は写真分野で公知のものを用いることができ、その具体例としてはUS4,500,626号第58～59欄や特開昭61-88256号32～41頁に記載の媒染剤、特開昭62-244043号、同62-244036号等に記載のものを挙げるることができる。また、US4,463,079号に記載されているような色素受容性の高分子化合物を用いてもよい。処理シートのバインダーとしては、感光材料に用いられるものと同じものを用いることができる。また、処理シートには保護層を設けるのが有用である。上記の熱現像と同時に色素を拡散させて感光材料から除去する際、少量の水の存在下で加熱することが好ましい。

【0038】本発明の感光材料には銀現像反応および色素形成反応を促進する目的で、塩基または塩基ブンカーサーを用いることが好ましい。塩基ブンカーサーとしては、熱により脱炭酸する有機酸と塩基の塩、分子内求核置換反応、ロッセン転位またはベックマン転位によりアミン類を放出する化合物などがある。その具体例は米国特許第4,514,493号、同4,657,848号および公知技術第5号（1991年3月22日、アズテック有限会社発行）の55頁～86頁等に記載されている。塩基または塩基ブンカーサーの使用量は0.1～20g/m²、好ましくは1～10g/m²である。

【0039】少量の水の存在下に熱現像と色素の転写を

同時に行う場合は、塩基及び／又は塩基ブレンカーは処理シートに含有させるのが感光材料の保存性を高める意味で好ましい。本発明においては、欧州特許公開210、660号、米国特許第4、740、445号に記載されているように、水に難溶な塩基性金属化合物およびこの塩基性金属化合物を構成する金属イオンと水を媒体として錯形成反応しうる化合物（錯形成化合物という）の組合せで塩基を発生させる方法を採用するのが効果的である。この場合、水に難溶な塩基性金属化合物は感光材料に、錯形成化合物は処理シートに別々に添加するのが、生保存性の点で望ましい。

【0040】本発明の感光材料には、熱現像および色素の拡散転写を促進する目的で熱溶剤を添加しても良い。その例としては、米国特許第3、347、675号および同第3、667、959号に記載されているような極性を有する有機化合物が挙げられる。具体的にはアミド誘導体（ベンズアミド等）、尿素誘導体（メチル尿素、エチン尿素等）、スルホンアミド誘導体（特公平1-40974号および特公平4-13701号に記載されている化合物等）、ポリオール化合物（ソルビトール等）、およびポリエチングリコール類が挙げられる。熱溶剤が水不溶性の場合は、固体分散物として用いることが好ましい。添加する層は目的に応じ、感光層、非感光性層のいずれでも良い。熱溶剤の添加量は、添加する層のバインダーの10重量%～500重量%、好ましくは20重量%～300重量%である。

【0041】本発明の感光材料および処理シートは硬膜剤で硬膜されていることが好ましい。硬膜剤の例としては米国特許第4、678、739号第41欄、同4、791、042号、特開昭59-116、655号、同62-245、261号、同61-18、942号、特開平4-218、044号等に記載の硬膜剤が挙げられる。より具体的には、アルデヒド系硬膜剤（ホルムアルデヒドなど）、アジリジン系硬膜剤、エポキシ系硬膜剤、ビニルスルホン系硬膜剤（N、N'-エチンビス（ビニルスルホン）アセタミド）エタンなど）、N-メチロール系硬膜剤（ジメチロール尿素など）、ほう酸、メタほう酸あるいは高分子硬膜剤（特開昭62-234、157号などに記載の化合物）が挙げられる。これらの硬膜剤は、親水性バインダー1gあたり0.001～1g、好ましくは0.005～0.5gが用いられる。

【0042】感光材料には、種々のカブリ防止剤または写真安定剤およびそれらのブレンカーを使用することができる。その具体例としては、前記リサーチ・ディスクロージャー、米国特許第5、089、378号、同4、500、627号、同4、614、702号、特開昭64-13、564号(7)～(9)頁、(57)～(71)頁および(81)～(97)頁、米国特許第4、775、610号、同4、626、500号、同4、983、494号、特

開昭62-174、747号、同62-239、148号、特開平1-150、135号、同2-110、557号、同2-178、650号、RD17、643（1978年）(24)～(25)頁等記載の化合物が挙げられる。これらの化合物は、銀1モルあたり $5 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルが好ましく、さらに $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルが好ましく用いられる。

【0043】感光材料および処理シートには、塗布助剤、剥離性改良、スベリ性改良、帯電防止、現像促進等の目的で種々の界面活性剤を使用することができる。界面活性剤の具体例は公知技術第5号（1991年3月22日、アズテック有限会社発行）の136～138頁、特開昭62-173、463号、同62-183、457号等に記載されている。感光材料および処理シートには、スベリ性改良、帯電防止、剥離性改良等の目的で有機フルオロ化合物を含ませてもよい。有機フルオロ化合物の代表例としては、特公昭57-9053号第8～17欄、特開昭61-20944号、同62-135826号等に記載されているフッ素系界面活性剤、またはフッ素油などのオイル状フッ素系化合物もしくは四フッ化エチン樹脂などの固体状フッ素化合物樹脂などの疎水性フッ素化合物が挙げられる。

【0044】感光材料にはマット剤を用いることができる。マット剤としては二酸化ケイ素、ポリオンフィンまたはポリメタクリレートなどの特開昭61-88256号（29）頁記載の化合物の他に、ベンゾグアナミン樹脂ビーズ、ポリカーボネート樹脂ビーズ、AS樹脂ビーズなどの特開昭63-274944号、同63-274952号記載の化合物がある。その他前記リサーチ・ディスクロージャー記載の化合物が使用できる。

【0045】本発明において感光材料および処理シートの支持体としては、処理温度に耐えることのできるものが用いられる。一般的には、日本写真学会編「写真工学の基礎—銀塩写真編—」、(株)コロナ社刊（昭和54年）(223)～(240)頁記載の紙、合成高分子（フィルム）等の写真用支持体が挙げられる。具体的には、ポリエチンテフタレート、ポリエチンナフタレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、セルロース類（例えばトリアセチルセルロース）またはこれらのフィルム中へ酸化チタンなどの顔料を含有させたもの、更にポリプロピレンなどから作られるフィルム法合成紙、ポリエチン等の合成樹脂パルプと天然パルプとから作られる混抄紙、ヤンキー紙、バライタ紙、コーティッドペーパー（特にキャストコート紙）、金属、布類、ガラス類等が用いられる。これらは、単独で用いることもできるし、ポリエチン等の合成高分子で片面または両面をラミネートされた支持体として用いることもできる。この他に、特開昭62-253、159号(29)～(31)頁、特開平1-161、236号(14)～(17)頁、特開昭63-316、8

48号、特開平2-22、651号、同3-56、955号、米国特許第5、001、033号等に記載の支持体を用いることができる。これらの支持体の表面に親水性バインダーとアルミナゾルや酸化スズのような半導性金属酸化物、カーボンブラックその他の帯電防止剤を塗布してもよい。特に感光材料用の支持体として巻き癖の付きにくい特開平6-41281号、同6-43581号、同6-51426号、同6-51437号、同6-51442号、同6-82961号、同6-82960号、特願平4-253545号、特開平6-82959号、同6-67346号、特願平4-221538号、同5-21625号、特開平6-202277号、同6-175282号、同6-118561号、同7-219129号、同7-219144号各公報に記載の支持体が好ましく用いることができる。また、主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体である支持体も好ましく用いることができる。また、特開平4-124645号、同5-40321号、同6-35092号、特願平5-58221号、特開平6-317875号記載の磁性体層を有する支持体を用い、撮影情報などを記録することが好ましい。

【0046】本発明の感光材料および／または処理シートは、加熱現像および色素の拡散転写のための加熱手段として導電性の発熱体層を有する形態であっても良い。この場合の発熱要素には、特開昭61-145、544号等に記載のものを利用できる。熱現像工程での加熱温度は、約50℃～250℃が適当であるが、特に約60℃～180℃が有用である。色素の拡散転写工程は熱現像と同時に進めても良いし、熱現像工程終了後に行っても良い。後者の場合、転写工程での加熱温度は、熱現像工程における温度から室温の範囲で転写可能であるが、特に50℃以上で、熱現像工程の温度より約10℃低い温度までが好ましい。

【0047】色素の移動は熱のみによっても生じるが、色素移動を促進するために溶媒を用いてもよい。また、米国特許第4、704、345号、同4、740、445号、特開昭61-238、056号等に記載されている、少量の溶媒（特に水）の存在下で加熱し現像と転写を同時または連続して行う方法も有用である。この方式においては、加熱温度は50℃以上で溶媒の沸点以下が好ましい、例えば溶媒が水の場合は50℃～100℃が好ましい。現像の促進および／または色素の拡散転写のために用いる溶媒の例としては、水、無機アルカリ金属塩や有機の塩基を含む塩基性水溶液（これらの塩基としては画像形成促進剤の項に記載したものが用いられる）、低沸点溶媒または低沸点溶媒と水もしくは前記塩基性水溶液との混合溶液が挙げられる。また界面活性剤、かぶり防止剤、難溶性金属塩との錯形成化合物、防霉剤、防菌剤を溶媒中に含ませてもよい。これらの熱現像、拡散転写の工程で用いられる溶媒としては水が好ま

しく用いられるが、水としては一般に用いられる水であれば何を用いても良い。具体的には蒸留水、水道水、井戸水、ミネラルウォーター等を用いることもできる。また本発明の感光材料および受像要素を用いる熱現像装置においては水を使い切りで使用しても良いし、循環し繰り返し使用してもよい。後者の場合、材料から溶出した成分を含む水を使用することになる。また特開昭63-144、354号、同63-144、355号、同62-38、460号、特開平3-210、555号等に記載の装置や水を用いても良い。

【0048】これらの溶媒は感光材料、処理シートまたはその両者に付与する方法を用いることができる。その使用量は全塗布膜の最大膨潤体積に相当する溶媒の重量以下でよい。この水を付与する方法としては、例えば特開昭62-253、159号(5)頁、特開昭63-85、544号等に記載の方法が好ましく用いられる。また、溶媒をマイクロカプセルに閉じ込めたり、水和物の形で予め感光材料もしくは処理シートまたはその両者に内蔵させて用いることもできる。付与する水の温度は前記特開昭63-85、544号等に記載のように30℃～60℃であれば良い。

【0049】現像および／または転写工程における加熱方法としては、加熱されたブロックやプレートに接触させたり、熱板、ホットプレッサー、熱ローラー、熱ドラム、ハロゲンランプヒーター、赤外および遠赤外ランプヒーターなどに接触させたり、高温の雰囲気中を通過させる方法などがある。感光材料と処理シートを重ね合わせる方法は特開昭62-253、159号、特開昭61-147、244号(27)頁記載の方法が適用できる。

【0050】本発明の感光材料の処理には種々の熱現像装置のいずれもが使用できる。例えば、特開昭59-75、247号、同59-177、547号、同59-181、353号、同60-18、951号、同6-130、509号、同6-95、338号、同6-95、267号、実開昭62-25、944号等に記載されている装置などが好ましく用いられる。また市販の装置としては富士写真フイルム（株）製ピクトロスタット100、同ピクトロスタット200、同ピクトロスタット300、ピクトログラフィー3000、同ピクトログラフィー2000などが使用できる。

【0051】本発明においては、現像処理後、付加的な現像停止処理は不要である。ただし、処理シートに現像停止剤を含ませておき、現像と同時に現像停止剤を働かせても良い。ここでいう現像停止剤とは、適性現像後、速やかに塩基を中和または塩基と反応して膜中の塩基濃度を下げ現像を停止する化合物または銀および銀塩と相互作用して現像を抑制する化合物である。具体的には、加熱により酸を放出する酸ブレンカー、加熱により共存する塩基と置換反応を起す親電子化合物、または含窒素ヘテロ環化合物、メルカプト化合物及びその前駆体等

が挙げられる。更に詳しくは特開昭62-253, 159号(31)～(32)頁に記載されている。また、特願平6-190529号等に記載のメルカプトカルボン酸の亜鉛塩を感光要素に含有させ、前記を錯形成化合物を処理シートに含有させた組合せは有利である。また、同様にハロゲン化銀のプリントアウト防止剤を処理シートに含ませておき、現像と同時にその機能を発現させても良い。プリントアウト防止剤の例としては特公昭54-164号記載のモノハロゲン化合物、特開昭53-46020号記載のトリハロゲン化合物、特開昭48-45228号記載のハロゲンが脂肪族炭素原子に結合する化合物、特公昭57-8454号に記載のテトラブロムキシニンに代表されるポリハロゲン化合物が挙げられる。また、英国特許第1,005,144号に記載されている1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールのような現像抑制剤も有効である。また、特願平6-337531号に記載されているピオローゲン化合物も有効である。プリントアウト防止剤の使用量は好ましくは 10^{-4} ～1モル/Ag 1モル、特に好ましくは 10^{-3} ～ 10^{-1} モル/Ag 1モルである。また、本発明においては、現像処理後、付加的な、ハロゲン化銀と現像銀を除去する工程は施されない。ここで付加的なハロゲン化銀と現像銀を除去する工程とは、通常、行われている脱銀処理工程であり、漂白、定着、漂白定着工程をいう。

【0052】

【実施例】以下に本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0053】実施例1

アニオン性界面活性剤

【0059】次に疎水性添加剤のゼラチン分散物の調整法について述べる。

【0060】シアン、マゼンタ、イエローの色素供与化合物、電子供与体のゼラチン分散物を、それぞれ表1の処方どおり調整した。即ち各油相成分を、約60℃に加熱溶解させ均一な溶液とし、この溶液と約60℃に加温

くカラーネガフィルムの作成と、デジタル処理によるプリント作成>水酸化亜鉛の分散物の調整法について述べる。

【0054】平均粒子サイズが0.2 μ mの水酸化亜鉛12.5g、分散剤としてカルボキシメチルセルロース1g、ポリアクリル酸ソーダ0.1gを4%ゼラチン水溶液100mlに加え、ミルで平均粒径0.75mmのガラスビーズを用いて30分間粉碎した。ガラスビーズを分離し、水酸化亜鉛の分散物を得た。

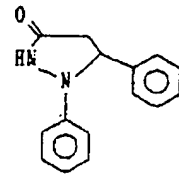
【0055】次に電子伝達剤の分散物の調整法について述べる。

【0056】下記の電子伝達剤10g、分散剤としてポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル0.5g、下記のアニオン性界面活性剤0.5gを5%ゼラチン水溶液に加え、ミルで平均粒径0.75mmのガラスビーズを用いて60分間粉碎した。ガラスビーズを分離し、平均粒径0.35 μ mの電子伝達剤の分散物を得た。

【0057】

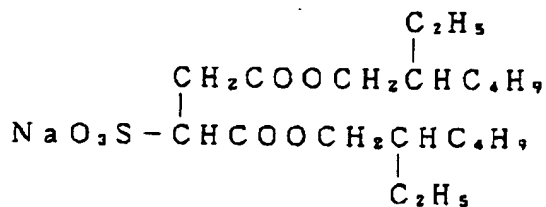
【化1】

電子伝達剤



【0058】

【化2】



した水相成分を加え、攪拌混合した後ホモジナイザーで13分間、12000rpmで分散した。これに加水し、攪拌して均一な分散物を得た。

【0061】

【表1】

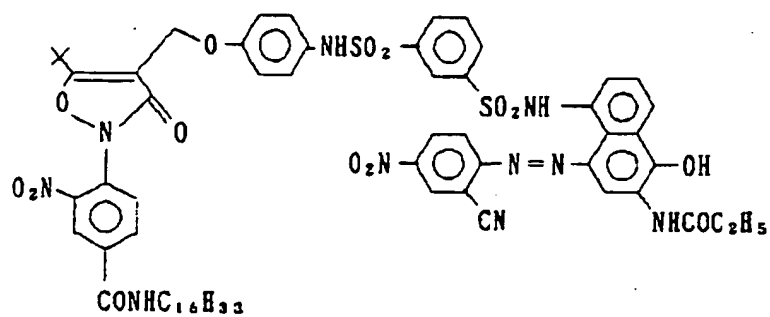
表1

		シアン	マゼンタ	イエロー	電子供与体
油	被還元性色素供与性化合物(1)	9.05 g	—	—	—
	被還元性色素供与性化合物(2)	6.19 g	—	—	—
	被還元性色素供与性化合物(3)	—	15.5 g	—	—
	被還元性色素供与性化合物(4)	—	—	9.77 g	—
	電子供与体(1)	4.36 g	5.73 g	4.21 g	—
	電子供与体(2)	—	—	—	13.9 g
	電子供与体(3)	—	0.26 g	0.54 g	—
	電子伝達剤プレカーサー	1.42 g	1.42 g	0.86 g	—
	化合物(1)	0.18 g	0.22 g	0.21 g	—
	化合物(2)	1.53 g	1.94 g	—	—
	化合物(3)	1.52 g	1.94 g	—	—
	相 現像抑制剤プレカーサー	—	—	—	2.63 g
	高沸点溶媒(1)	1.91 g	1.94 g	3.67 g	—
	高沸点溶媒(2)	7.60 g	7.73 g	3.67 g	2.93 g
	高沸点溶媒(3)	—	—	—	2.94 g
	界面活性剤(2)	1.55 g	0.52 g	1.50 g	0.45 g
水	酢酸エチル	34.5ml	34.5ml	25.0ml	18.0ml
	メチルエチルケトン	47.5ml	47.5ml	—	—
	石灰処理ゼラチン	10.0 g	10.0 g	10.0 g	10.0 g
	クエン酸	—	—	—	0.06 g
	亜硫酸水素ナトリウム	—	0.04 g	—	0.15 g
	水	150ml	150ml	120ml	100ml
相	水	140ml	160ml	125ml	65ml

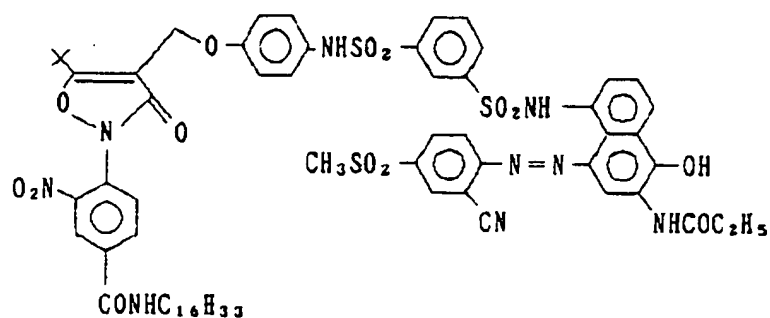
【0062】

【化3】

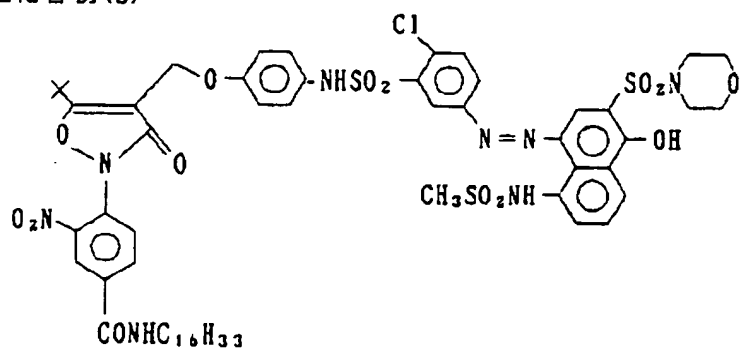
色素供与性化合物(1)



色素供与性化合物(2)



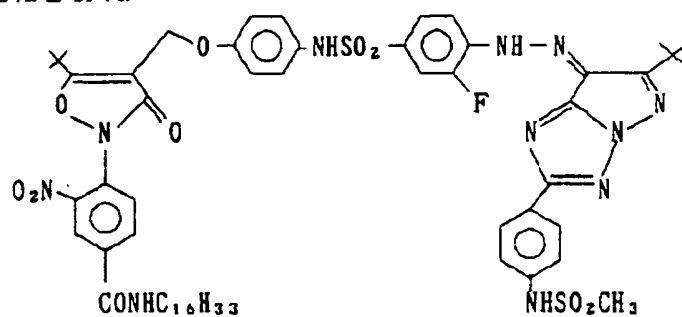
色素供与性化合物(3)



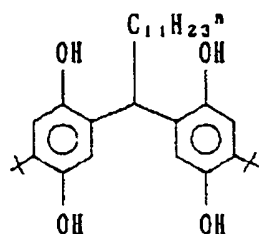
【0063】

【化4】

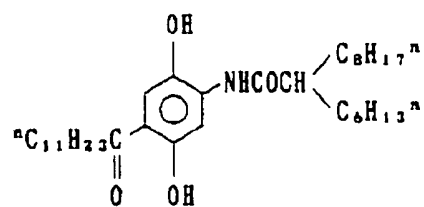
色素供与性化合物(4)



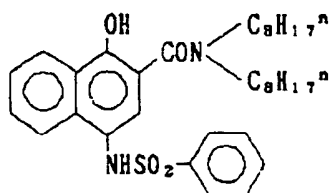
電子供与体(1)



電子供与体(2)



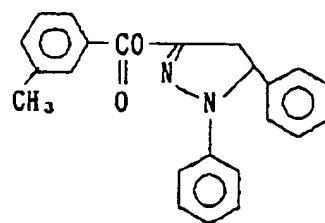
電子供与体(3)



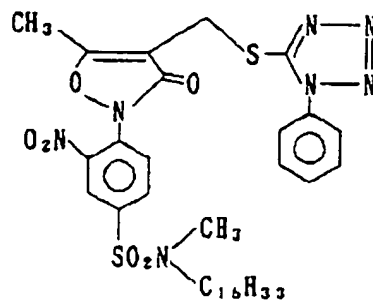
【0064】

【化5】

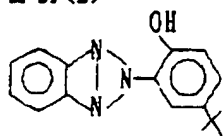
電子伝達剤プレカーサー



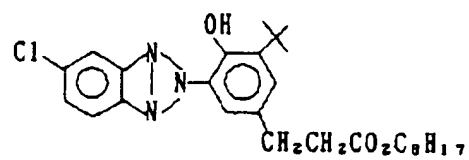
化合物(1)



化合物(2)



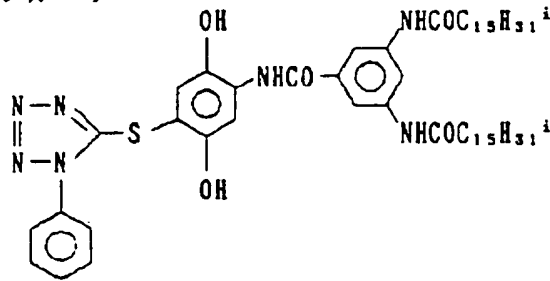
化合物(3)



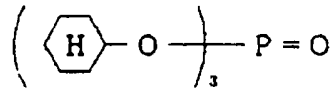
【0065】

【化6】

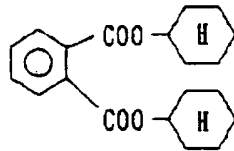
現像抑制剤プレカーサー



高沸点溶媒(1)



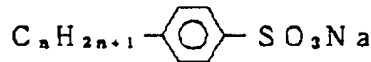
高沸点溶媒(2)



高沸点溶媒(3)



界面活性剤(2)



$$n \approx 12.6$$

【0066】次に、感光性ハロゲン化銀乳剤の作り方について述べる。

【0067】感光性ハロゲン化銀乳剤(1)〔赤感乳剤層用〕

良く攪拌しているゼラチン水溶液(水700ml中にゼラチン20g、臭化カリウム0.5g、塩化ナトリウム2.5gおよび下記の薬品(A)15mgを加えて42℃に保温したもの)に、表2の(I)液と(II)液を同時に8分間等流量で添加した。次いで(I)、(II)液の添加終了8分後に色素のゼラチン分散物の水溶液(水160ml中にゼラチン1.9g、下記の色素(a)127mg、下記の色素(b)253mg、下記の色素(c)8mgを含み35℃に保温したもの)を添加した。2分後から

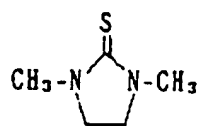
さらに表2の(III)液と(IV)液を同時に32分間等流量で添加した。

【0068】常法により水洗、脱塩した後石灰処理オセインゼラチン22g、下記の薬品(B)50mgを加えて、pHを6.2、pAgを7.8に調整し4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを加え、次にチオ硫酸ナトリウムと塩化金酸を加えて68℃で最適に化学増感し、次いで下記カブリ防止剤(1)、薬品(C)80mg、薬品(D)3gを加えた後冷却した。このようにして平均粒子サイズ0.21μmの単分散立方体塩臭化銀乳剤635gを得た。

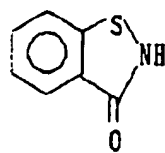
【0069】

【化7】

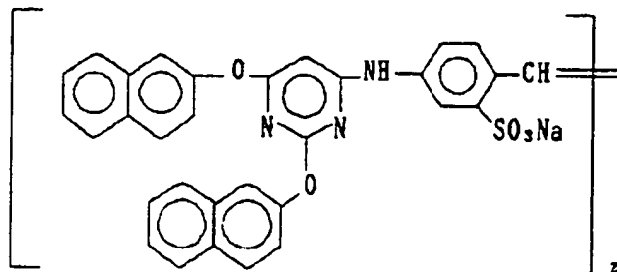
薬品 (A)



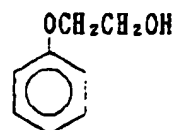
薬品 (B)



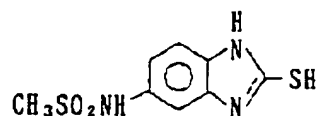
薬品 (C)



薬品 (D)



カブリ防止剤 (1)



【0070】

【表2】

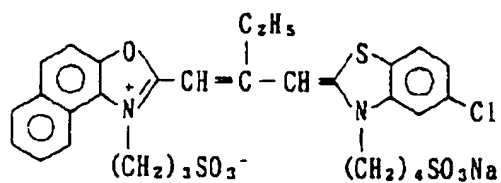
表 2

	(I) 液	(II) 液	(III) 液	(IV) 液
AgNO ₃	20.0 g	—	80.0 g	—
NH ₄ NO ₃	0.19 g	—	0.19 g	—
KBr	—	9.9 g	—	45.1 g
NaCl	—	2.1 g	—	5.4 g
	水を加えて 110ml	水を加えて 110ml	水を加えて 250ml	水を加えて 250ml

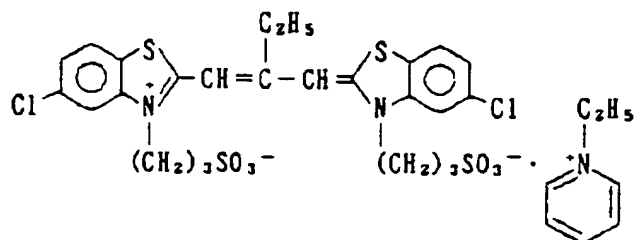
【0071】

【化8】

色素 (a)



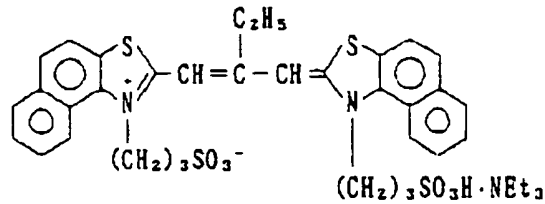
色素 (b)



【0072】

【化9】

色素(c)



【0073】感光性ハロゲン化銀乳剤(2)〔赤感乳剤層用〕

良く攪拌しているゼラチン水溶液(水700ml中にゼラチン20g、臭化カリウム0.3g、塩化ナトリウム9gおよび前記薬品(A)15mgを加えて53℃に保温したもの)に、表3の(I)液と(II)液を同時に10分間等流量で添加した。次いで(I)、(II)液の添加終了6分後に色素のゼラチン分散物の水溶液(水115ml中にゼラチン1.2g、前記の色素(a)77mg、前記の色素(b)153mg、前記の色素(c)5mgを含み45℃に保温したもの)を添加した。4分後からさらに表2の(III)液と(IV)液を同時に30分間等流量で添加し

た。

【0074】常法により水洗、脱塩した後石灰処理オセインゼラチン33g、前記の薬品(B)50mgを加えて、pHを6.2、pAgを7.8に調整し4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを加え、次にチオ硫酸ナトリウムと塩化金酸を加えて68℃で最適に化学増感し、次いで前記カブリ防止剤(1)、薬品(C)80mg、薬品(D)3gを加えた後冷却した。このようにして平均粒子サイズ0.45μmの単分散立方体塩臭化銀乳剤635gを得た。

【0075】

【表3】

表3

	(I) 液	(II) 液	(III) 液	(IV) 液
AgNO ₃	20.0g	—	80.0g	—
NH ₄ NO ₃	0.19g	—	0.19g	—
KBr	—	12.2g	—	42.0g
NaCl	—	2.6g	—	5.2g
	水を加えて 120ml	水を加えて 120ml	水を加えて 225ml	水を加えて 225ml

【0076】感光性ハロゲン化銀乳剤(3)〔緑感乳剤層用〕

良く攪拌しているゼラチン水溶液(水690ml中にゼラチン20g、臭化カリウム0.5g、塩化ナトリウム5gおよび前記の薬品(A)15mgを加えて41℃に保温したもの)に、表4の(I)液と(II)液を同時に8分間等流量で添加した。10分後さらに表4の(III)液と(IV)液を同時に32分間等流量で添加した。また(II)、(IV)液の添加終了1分後に色素のメタノール溶液(メタノール47ml中に下記の色素(d)280mgを含み30℃に保温したもの)を一括して添加した。

【0077】常法により水洗、脱塩した後石灰処理オセインゼラチン22g、前記の薬品(B)50mg、薬品(D)3gを加えて、pHを6.0、pAgを7.1に調整し4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを加え、次にチオ硫酸ナトリウムを加えて60℃で最適に化学増感し、次いで前記カブリ防止剤(1)を加えた後冷却した。このようにして平均粒子サイズ0.23μmの単分散立方体塩臭化銀乳剤635gを得た。

【0078】

【表4】

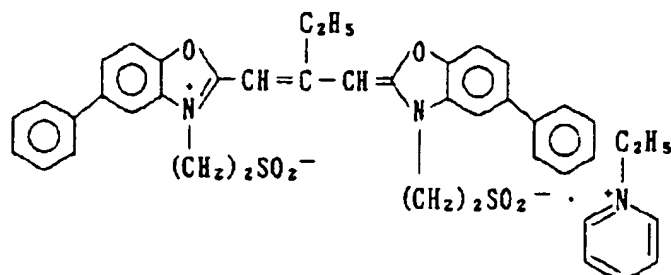
表 4

	(I) 液	(II) 液	(III) 液	(IV) 液
AgNO ₃	20.0 g	—	80.0 g	—
NH ₄ NO ₃	0.06 g	—	0.06 g	—
KBr	—	4.9 g	—	22.6 g
NaCl	—	4.5 g	—	16.6 g
K ₂ IrCl ₆	—	0.008mg	—	—
	水を加えて 110ml	水を加えて 110ml	水を加えて 240ml	水を加えて 240ml

【0079】

【化10】

色素 (d)



【0080】感光性ハロゲン化銀乳剤(4)〔緑感乳剤層用〕

良く攪拌しているゼラチン水溶液(水710ml中にゼラチン20g、臭化カリウム0.3g、塩化ナトリウム9gおよび前記の薬品(A)7.5mgを加えて63℃に保温したもの)に、表5の(I)液と(II)液を同時に10分間等流量で添加した。10分後さらに表5の(III)液と(IV)液を同時に20分間等流量で添加した。また(III)、(IV)液の添加終了1分後に色素のメタノール溶液(メタノール35ml中に前記の色素(d-1)210mg、(d-2)42.7mgを含み46℃に保温したもの)を一括して添加した。

【0081】常法により水洗、脱塩した後石灰処理オセインゼラチン33g、前記の薬品(B)50mg、薬品

(D)3gを加えて、pHを6.0、pAgを7.2に調整し4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを加え、次にチオ硫酸ナトリウムと塩化金酸を加えて60℃で最適に化学増感し、次いで前記カブリ防止剤(1)を加えた後冷却した。このようにして平均粒子サイズ0.45μmの単分散立方体塩臭化銀乳剤635gを得た。

【0082】

【表5】

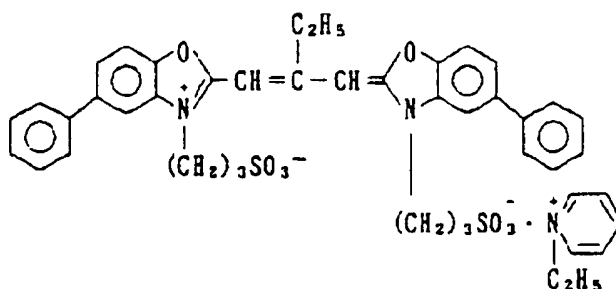
表 5

	(I) 液	(II) 液	(III) 液	(IV) 液
AgNO ₃	25.0 g	—	75.0 g	—
NH ₄ NO ₃	0.06 g	—	0.06 g	—
KBr	—	6.2 g	—	21.1 g
NaCl	—	5.6 g	—	15.5 g
K ₄ (Fe(CN) ₆)	—	—	—	4mg
	水を加えて 120ml	水を加えて 120ml	水を加えて 225ml	水を加えて 225ml

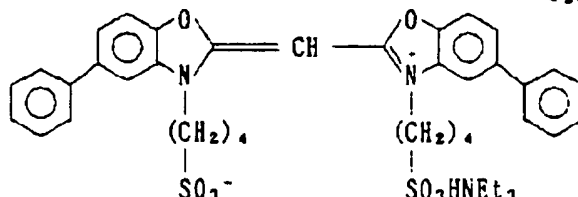
【0083】

【化11】

色素 (d-1)



色素 (d-2)



【0084】感光性ハロゲン化銀乳剤(5)〔青感乳剤層用〕

良く攪拌しているゼラチン水溶液(水690ml中にゼラチン20g、臭化カリウム0.5g、塩化ナトリウム5gおよび前記の薬品(A)15mgを加えて46℃に保温したもの)に、表6の(I)液と(II)液を同時に8分間等流量で添加した。10分後さらに表6の(III)液と(IV)液を同時に18分間等流量で添加した。また(II)、(IV)液の添加終了1分後に色素の水溶液(水95mlとメタノール5ml中に、下記の色素(e)225mgと下記の色素(f)225mgを含み30℃に保温したもの)を一括して添加した。

【0085】常法により水洗、脱塩した後石灰処理オセインゼラチン22g、前記の薬品(B)50mg、薬品

(D)3gを加えて、pHを6.0、pAgを7.7に調整し4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを加え、次にチオ硫酸ナトリウムを加えて65℃で最適に化学増感し、次いで下記カブリ防止剤(1)を加えた後冷却した。このようにして平均粒子サイズ0.27μmの単分散立方体塩臭化銀乳剤635gを得た。

【0086】

【表6】

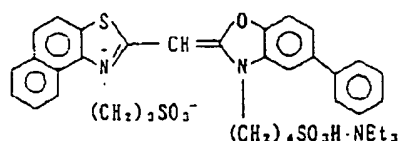
表6

	(I) 液	(II) 液	(III) 液	(IV) 液
AgNO ₃	20.0 g	—	80.0 g	—
NH ₄ NO ₃	0.06 g	—	0.06 g	—
KBr	—	9.9 g	—	45.0 g
NaCl	—	—	—	7.6 g
K ₄ (Fe(CN) ₆)	—	—	—	7mg
	水を加えて 110ml	水を加えて 110ml	水を加えて 240ml	水を加えて 240ml

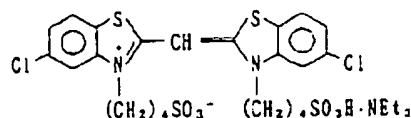
【0087】

【化12】

色素 (e)



色素 (f)



【0088】感光性ハロゲン化銀乳剤(6)〔青感乳剤層用〕

良く攪拌しているゼラチン水溶液(水710ml中にゼラチン20g、臭化カリウム0.3g、塩化ナトリウム9gおよび前記の薬品(A)15mgを加えて59℃に保温したもの)に、表7の(I)液と(II)液を同時に8分

間等流量で添加した。10分後さらに表7の(III)液と(IV)液を同時に18分間等流量で添加した。また(II)、(IV)液の添加終了1分後に色素の水溶液(水82mlとメタノール6ml中に、前記の色素(e)113mgと前記の色素(f)113mgを含み40℃に保温したもの)を一括して添加した。

【0089】常法により水洗、脱塩した後石灰処理オセインゼラチン33g、前記の薬品(B)50mg、薬品(D)3gを加えて、pHを6.0、pAgを7.7に調整し4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを加え、次にチオ硫酸ナトリウムと塩化金酸を加えて65℃で最適に化学増感し、次いで前

記カブリ防止剤(1)を加えた後冷却した。このようにして平均粒子サイズ0.47 μ mの単分散立方体塩臭化銀乳剤635gを得た。

【0090】

【表7】

表7

	(I) 液	(II) 液	(III) 液	(IV) 液
AgNO ₃	20.0g	—	80.0g	—
NH ₄ NO ₃	0.06g	—	0.06g	—
KBr	—	10.0g	—	45.0g
NaCl	—	4.2g	—	5.5g
	水を加えて 100ml	水を加えて 100ml	水を加えて 260ml	水を加えて 260ml

【0091】以上のものを用いて第8表～第10表に示す感光材料101を作った。

【0092】

【表8】

第8表 感光材料101の構成

層番号	層名	添加物	塗布量 (mg/cm ²)
第1層	保護層1	硫酸ゼラチン PMMAラテックス(サイズ μ) コロイド銀 界面活性剤(3) フッ素系界面活性剤 硝酸カルシウム	340 15 0.8 8 5 6
第6層	保護層1	石灰処理ゼラチン 水酸化亜鉛 電子供与体(2) 現像抑制剤プレカーサー 高沸点溶媒(2) 高沸点溶媒(3) デキストラン 水溶性ポリマー(1) 界面活性剤(4) 界面活性剤(2)	640 420 87 16 18 18 18 3 20 3
第5層	感光乳剤層	感光性ハロゲン化銀乳剤(5) 感光性ハロゲン化銀乳剤(5) 減感光性色素供与性化合物(4) ゼラチン 電子供与体(1) 電子供与体(3) 電子伝達剤プレカーサー 化合物(i) 高沸点溶媒(1) 高沸点溶媒(2) 界面活性剤(2) カブリ防止剤(1) 水溶性ポリマー	銀換算 440 135 300 615 127 15 25 6 119 110 45 1.2 23

【0093】

【表9】

第9表 (第8表の続き)

第4層	中間層	石灰処理ゼラチン	530
		電子供与体(2)	140
		現像抑制剤プレカーサー	27
		高沸点溶媒(2)	30
		高沸点溶媒(3)	30
		界面活性剤(2)	4
		電子伝達剤	67
		デキストラン	36
		硬膜剤	43
		界面活性剤(4)	10
		水溶性ポリマー(1)	20
第3層	敏感乳剤層	感光性ハロゲン化銀乳剤(3)	銀換算 280
		感光性ハロゲン化銀乳剤(4)	110
		被還元性色素供与性化合物(3)	366
		被還元性色素供与性化合物(3)	460
		石灰処理ゼラチン	136
		電子供与体(1)	6
		電子供与体(3)	34
		電子伝達剤プレカーサー	5
		化合物(1)	45
		化合物(2)	46
		化合物(3)	46
		高沸点溶媒(1)	183
		高沸点溶媒(2)	1.0
		カブリ防止剤(1)	16
		水溶性ポリマー	8
第2層	中間層	石灰処理ゼラチン	1060
		水酸化亜鉛	700
		電子供与体(2)	140
		現像抑制剤プレカーサー	27
		高沸点溶媒(2)	30
		高沸点溶媒(3)	30
		界面活性剤(2)	5
		デキストラン	31
		水溶性ポリマー(1)	5
		界面活性剤(4)	33

【0094】

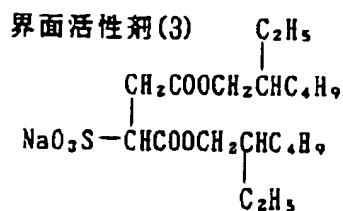
【表10】

第10表 (第8表の続き)

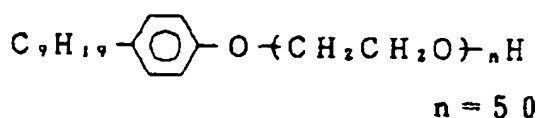
第1層	感光乳剤層	感光性ハロゲン化銀乳剤(1)	銀換算	145
		感光性ハロゲン化銀乳剤(2)		50
		被還元性色素供与性化合物(1)		168
		被還元性色素供与性化合物(2)		128
		石灰処理ゼラチン		322
		電子供与体(1)		90
		電子伝達剤プレカーサー		29
		化合物(1)		4
		化合物(2)		31
		化合物(3)		31
		高沸点溶媒(1)		39
		高沸点溶媒(2)		158
		カブリ防止剤(1)		0.7
水溶性ポリマー		12		
	界面活性剤(2)		22	
支持体		ゼラチン下塗り付きポリエチレンナフタレートベース (厚み100 μm)		

【0095】

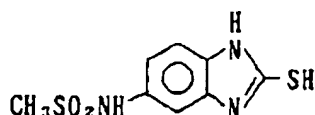
【化13】



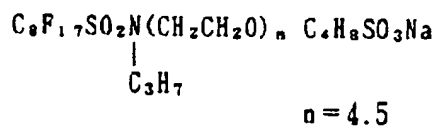
界面活性剤(4)



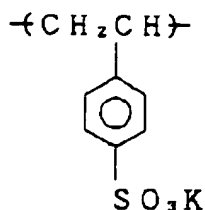
カブリ防止剤(1)



フッ素系界面活性剤



水溶性ポリマー



硬膜剤



【0096】支持体を除いた写真構成層の乾燥膜厚は8.5 μm であった。次に処理シートの作成について述べる。添加剤(2)の分散物の作成方法について述べる。添加物(2)1gおよびアニオン界面活性剤(3)1.2gを高沸点溶媒(1)100gに50℃にて加熱溶解する。別に石灰処理ゼラチン60gを300ccのイオン交換水に膨潤した後、70℃にて溶解し、防腐剤を添加しておく。両者を40℃にて混合したのち、超音波分散装置にて乳化分散する。この操作により、添加物(2)の平均粒径0.1 μ から1 μ の乳化分散物を得る。上記分散物、および第11表に記載の原材料を用い、第11表に記載

の構成に従って第12表の構成の支持体上に塗布し、処理シートR101を作製した。

【0097】

【表11】

第11表 処理材料R101の構成

層ナンバー	添 加 物	塗布量 (mg/cm ²)
第4層	炭処理ゼラチン	220
	水溶性ポリマー(1)	60
	水溶性ポリマー(2)	200
	添加剤(1)	80
	コロイド銀	5
	硝酸カリウム	12
	マツト剤(1)	10
	アニオン界面活性剤(1)	7
	アニオン界面活性剤(2)	7
	両性界面活性剤(1)	10
第3層	石灰処理ゼラチン	240
	水溶性ポリマー(2)	24
	硬膜剤(1)	180
	アニオン界面活性剤(3)	9
第2層	石灰処理ゼラチン	2400
	水溶性ポリマー(2)	120
	水溶性ポリマー(3)	2400
	水溶性ポリマー(4)	700
	水溶性ポリマー(5)	600
	添加剤(2)	20
	ピコリン酸グアニジン	2910
	キノリン酸カリウム	225
	キノリン酸ナトリウム	180
	アニオン界面活性剤(3)	24
第1層	ゼラチン	280
	水溶性ポリマー(1)	12
	アニオン界面活性剤(1)	14
	硬膜剤(1)	185
支持体 PET支持体A (厚み63μm)		

【0098】

【表12】

第12表 支持体Aの構成

層名称	組 成 物	重量 (mg/cm ²)
表面下塗り層	ゼラチン	100
ポリマー層	ポリエチレンテレフタレート	62500
裏面下塗り層	メチルメタクリレート-スチレン-2-エチルヘキシルアクリレート-メタクリル複合重合体	1000
	PMMAラテックス (平均粒径12μ)	120
		63720

【0099】

【化14】

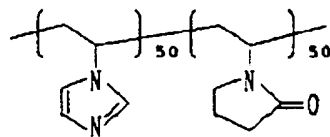
水溶性ポリマー(1)

κ-カラギナン

水溶性ポリマー(2)

スミカゲルL5H (住友化学製)

水溶性ポリマー(3)



水溶性ポリマー(4)

デキストラン (分子量7万)

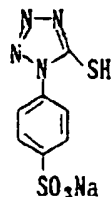
水溶性ポリマー(5)

MPポリマー-MP102 (クラレ製)

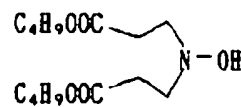
【0100】

【化15】

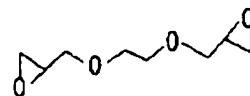
添加剤(1)



添加剤(2)



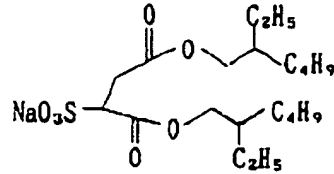
硬膜剤(1)



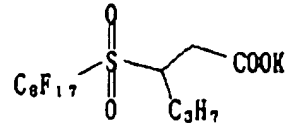
【0101】

【化16】

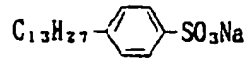
アニオン界面活性剤(1)



アニオン界面活性剤(2)



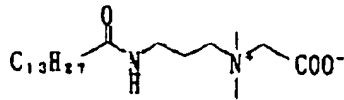
アニオン界面活性剤(3)



【0102】

【化17】

両性界面活性剤(1)



マツト剤(1)

SYL01D79 (富士デヴィソン製)

【0103】感光材料101を通常の35mmのカラーネガフィルムのサイズに裁断、穿孔しカメラに装填して人物を撮影した。露光済みの感光材料を、40℃に保温した水に2.5秒間浸した後、ローラーで絞り直ちに処理シートR101と膜面が接するように重ね合わせた。次いで吸水した膜面の温度が80℃となるように温度調節したヒートドラムを用い、17秒間加熱し処理シートを感光材料から引き剥がすと感光材料上に、撮影した人物像のネガ像が得られた。

【0104】処理後の感光材料の画像情報を読み取り光として拡散光を用いているネガフィルムスキャナー(ライノタイプ・ヘル社製 Topaz)で読み取って、Apple Computer製 Macintosh Quadra 840AV に転送し、得られたデジタル情報を、画像処理後、ビクトログラフィー3000(富士写真フイルム株式会社製)に出力し、同装置内で特開平6-337510号の実施例1の熱現像カラー感

光材料No. 107と受像材料として前記の処理シートR101と同一構成のシートを用いて画像形成すると、人物像のプリント1が得られた。

【0105】処理後の感光材料の画像情報を読み取り光をスペキュラー光を用いるように設計されているドラムスキャナー(Crosfield 社製 CELSIS 360)で読み取る以外は同じ方法で、人物像のプリント2を得た。プリント1は、プリント2に比べ、残存ハロゲン化銀や現像像による粒状悪化が抑えられており、プリントとして優れていることがわかった。

【0106】実施例2

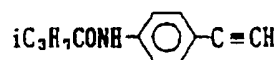
<カラーポジフィルムの作成と、デジタル処理によるプリント作成>以下に、カラーポジフィルムの作成方法と、撮影して得られるポジ画像のプリント方法を述べる。

【0107】化合物(d)のゼラチン分散物の作り方について述べる。化合物(d)を0.4g、高沸点有機溶剤(i)を1.2g、化合物(f)を0.12g、化合物(g)を0.25g、化合物(h)を0.05g、界面活性剤(1)を0.2g秤量し、酢酸エチルを9.5cc加え、約60℃で加熱溶解し、均一な溶液とした。この溶液と石灰処理ゼラチンの18%溶液29.1gを攪拌混合した後、ホモジナイザーで10分間10000rpmで分散した。分散後、希釈用の水を18.5cc加えた。この分散液を化合物(d)の分散物と言う。

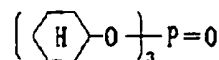
【0108】

【化18】

化合物(d)



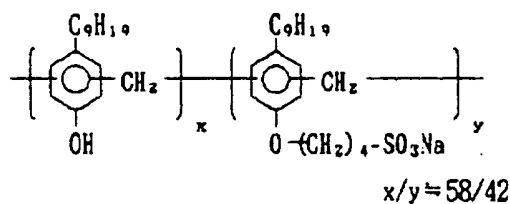
高沸点有機溶媒(1)



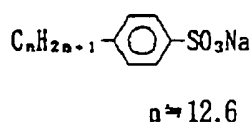
化合物(f)



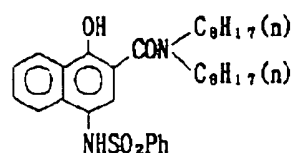
化合物(g)



界面活性剤(1)



化合物(h)



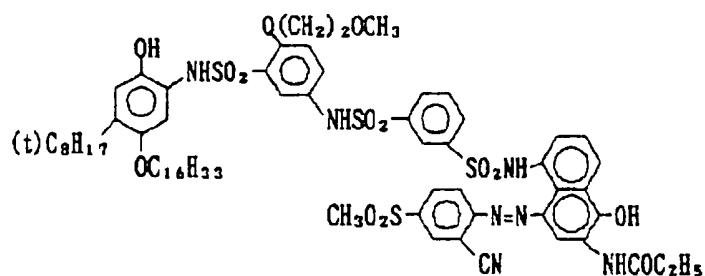
【0109】次に色素供与性化合物のゼラチン分散物の作り方について述べる。シアンの色素供与性化合物(A1)を7.3g、シアンの色素供与性化合物(A2)を11.0g、界面活性剤(1)を0.8g、化合物(h)を1g、化合物(i)を2.2g、高沸点有機溶剤(1)を7g、高沸点有機溶剤(4)を3g秤量し、酢酸エチル26ml、水1.2mlを加え、約60℃で加熱溶解し、均

一な溶液とした。この溶液と石灰処理ゼラチンの16%溶液65gと水87ccを攪拌混合した後、ホモジナイザーで10分間10000rpmで分散した。分散後、希釈用の水を216cc加えた。この分散液をシアンの色素供与性化合物の分散物と言う。

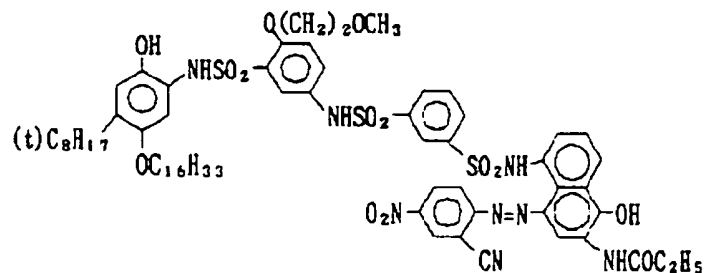
【0110】

【化19】

シアン色素供与物質(A1)



シアン色素供与性化合物(A2)



【0111】

【化20】

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \text{ (n)}$$
$$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ (\text{C}_4\text{H}_9\text{CHCH}_2\text{O})_3\text{P}=\text{O} \end{array}$$

(m)

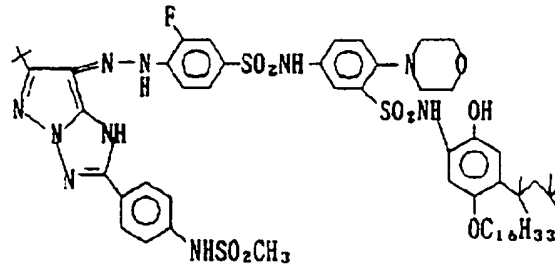
【0112】マゼンタの色素供与性化合物(B)を4.50g、化合物(m)を0.05g、化合物(h)を0.05g、界面活性剤(l)を0.094g、高沸点有機溶剤(4)を2.25g秤量し、酢酸エチル10mlを加え、約60℃で加熱溶解し、均一な溶液とした。この溶液と石灰処理ゼラチンの16%溶液15.2gと水23.5ccを攪拌混合した後、ホモジナイザーで10分間10000rpmで分散した。その後希釈用水を42cc加えた。この分散液をマゼンタの色素供与性化合物の分散物と言う。

【化2 1】

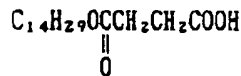
【0 1 1 5】

【化22】

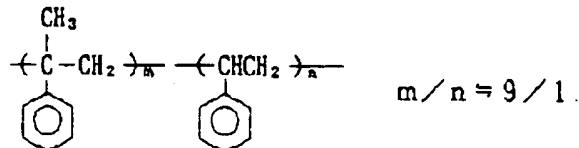
イエロー色素供与物質 (C)



化合物 (j)



化合物 (k)



【0116】これらにより、第13表、第14表のような熱現像感光材料102を構成した。

【0117】

【表13】

第13表 感光材料の構成 (感光材料102)

層番号	層名	添加物	塗布量 (g/m ²)
第7層	保護層	酸処理ゼラチン	0.387
		PMMAマット剤	0.017
		界面活性剤(2)	0.006
		界面活性剤(3)	0.016
第6層	中間層	ゼラチン	0.763
		Zn(OH) ₂	20.558
		化合物(d)	0.336
		化合物(f)	0.011
		化合物(g)	0.022
		化合物(h)	0.005
		高沸点有機溶媒(1)	0.107
		Ca(NO ₃) ₂	0.012
		界面活性剤(3)	0.022
		水溶性ポリマー	0.003
第5層	青感層	ハロゲン化銀乳剤(5)	銀比で 0.200
		ハロゲン化銀乳剤(5)	0.199
		ゼラチン	0.532
		イエロー色素供与性化合物(C)	0.348
		化合物(d)	0.054
		化合物(h)	0.021
		化合物(j)	0.091
		化合物(k)	0.045
		高沸点有機溶媒(1)	0.391
		界面活性剤(1)	0.221
		水溶性ポリマー	0.206
第4層	中間層	ゼラチン	0.467
		Zn(CH ₃) ₂	20.341
		界面活性剤(3)	0.031
		化合物(d)	0.022
		化合物(f)	0.007
		化合物(g)	0.014
		化合物(h)	0.003
		高沸点有機溶媒(1)	0.066
		Ca(NO ₃) ₂	0.008
		界面活性剤(1)	0.014
		水溶性ポリマー	0.002

【0118】

【表14】

第14表 (第13表の続き)

層番号	層名	添加物	塗布量 (g/㎡)
第3層	緑感層	ハロゲン化銀乳剤(4)	銀比で 0.134
		ハロゲン化銀乳剤(3)	0.100
		ゼラチン	0.311
		マゼンタ色素供与性化合物 (2)	0.357
		化合物 (m)	0.004
		化合物 (h)	0.004
		高沸点有機溶媒(4)	0.178
		界面活性剤(1)	0.010
		水溶性ポリマー	0.008
第2層	中間層	ゼラチン	0.513
		界面活性剤(2)	0.069
		界面活性剤(3)	0.007
		化合物 (d)	0.022
		化合物 (f)	0.007
		化合物 (g)	0.014
		化合物 (b)	0.033
		高沸点有機溶媒(1)	0.056
		Ca (NO ₃) ₂	0.004
水溶性ポリマー	0.020		
第1層	赤感層	ハロゲン化銀乳剤(2)	銀比で 0.090
		ハロゲン化銀乳剤(1)	0.070
		ゼラチン	0.294
		シアン色素供与性化合物 (A 1)	0.141
		シアン色素供与性化合物 (A 2)	0.211
		化合物 (i)	0.041
		化合物 (h)	0.020
		高沸点有機溶媒(1)	0.060
		高沸点有機溶媒(4)	0.138
		界面活性剤(1)	0.015
		水溶性ポリマー	0.017
		安定剤	0.005
		硬膜剤	0.035
支持体	ゼラチン下塗り付きポリエチレンナフタレート (厚み100μm)		

【0119】支持体の除いた写真構成層の乾燥膜厚は8.5μmであった。感光材料102を通常の35mmのカラー反転フィルムのサイズに裁断、穿孔しカメラに装填して人物を撮影した。露光済みの感光材料を、40℃に保温した水に2.5秒間浸した後、ローラーで絞り直ちに処理シートR101と膜面が接するように重ね合わせた。次いで吸水した膜面の温度が83℃となるように温度調節したヒートドラムを用い、30秒間加熱し処理

シートを感光材料から引き剥がすと感光材料上に、撮影した人物像のポジ像が得られた。

【0120】処理後の感光材料の画像情報を読み取り光を拡散光を用いているフィルムスキャナー（例えば、ライノタイプ・ヘル社製 Topaz など）で読み取って、Apple Computer 製 Macintosh Quadra 840AV に転送し、得られたデジタル情報を、画像処理後、実施例1と同様にしてビクトログラフィ3000で出力すると、人物像のプリント3が得られた。

【0121】処理後の感光材料の画像情報を読み取り光をスペキュラー光を用いるように設計されているドラム

アクチベーター液

水酸化テトラメチルアンモニウム (25%) 80ml

水を加えて1リットルとする。

pH13.3

得られたポジ画像を介し、フジクロームペーパー タイプ35（リバーサルカラーペーパー）に焼き付けた。そ

スキャナー（例えば、Crosfield 社製 CELSIS360 など）で読み取る以外は同じ方法で、人物像のプリント4を得た。プリント3は、プリント4に比べ、残存ハロゲン化銀や現像銀による粒状悪化が抑えられており、プリントとして優れていることがわかった。なお、ここで用いた感光材料において、色素の吸収極大波長における色材と色素の吸収の差は8%以下であった。

【0122】実施例3

<アクチベーター処理及び投影露光によるプリント作成>
感光材料102の人物撮影済フィルムを下記のアクチベーター液で、40℃1分間処理した。

その後、RP303処理を行ったところ、良好な色再現の画像が得られた。

